

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-218512

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)9月29日

A 61 K 7/13

7417-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 染毛剤

⑰ 特 願 昭61-48744

⑱ 出 願 昭61(1986)3月7日

優先権主張 ⑳ 1985年3月8日㉑ 西ドイツ(DE)㉒ P3508265.8

⑲ 発 明 者 ヴインフリート・オル ト ドイツ連邦共和国ハスロツホ・プフアルツ・アム・シャハ
デルグラーベン 28

⑲ 発 明 者 カール・ハインツ・シ ユラーダー ドイツ連邦共和国ベーフェルン・エルレングルトン 16

⑲ 発 明 者 ヴエルナー・フィケル ト ドイツ連邦共和国マンハイム・シュトツカツハー・シュト
ラーセ 14⑳ 出 願 人 リュートガースヴェル ドイツ連邦共和国フランクフルト・アム・マイン1・マイ
ケ・アクチエンゲゼル シヤフト
ンツアー・ラントストラーセ 217

㉓ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外1名

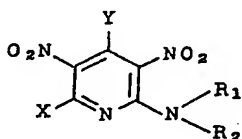
明 細 書

1 発明の名称

染毛剤

2 特許請求の範囲

1. 適した発色剤との組合せで、酸化染料を主
体とする染毛剤において、一般式(I)：



(I)

〔式中 R₁ および R₂ は同じかまたは異なり、
水素、1～4のC-原子を有するアルキル基、
非置換または任意の箇所で、1～2の炭素原
子を有するアミノ-、メチルアミノ-、ジメ
チルアミノ-、ヒドロキシ-、アルキル-ま
たはアルコキシ基1種または数種で置換され
たフェニル基、7までのC-原子を有するシ
クロアルキル基または非置換または任意の箇
所でメチル-、エチル-またはプロピル置換

されたピロール-、ピリジン-、ピペリジン
-、ピリミジン-、ピペラジン-またはモル
ホリン基または一般式II：



(その際 R は 1～6 の C-原子のアルキル鎖
またはフェニル基および Z は 1～3 の C-原
子を有する、任意の箇所にあるヒドロキシ-
および/またはアルコキシ基である) のアル
ケニル基を従わすか、式III：



(III)

(式中 R₃ および R₄ は同じかまたは異なり、
水素、非置換または任意の箇所でヒドロキシ-
またはアミン置換された、7までのC-原
子を有するアルキル-、アラキル-、シク
ロアルキル基、非置換または任意の箇所で、
1～2のC-原子を有するアミノ-、メチル
アミノ-、ジメチルアミノ-、ヒドロキシ-

アルキル-またはアルコキシ基1種または数種で置換されたフェニル基または非置換または任意の箇所でメチル-、エチル-またはプロピル置換されたピロール-、ピリジン-、ピペリジン-、ピリミジン-、ピペラジン-またはモルホリン基を表わす)を表わし、Xは水素、1~4のC-原子を有するヒドロキシ-またはアミノアルキル-またはアルコキシ基または一般式Iのアミノ基を表わし、Yは水素、1~3のC-原子を有するアルキル基または非置換またはヒドロキシ-またはアミン置換されたフェニル基を表わす]のジニトロピリジン誘導体1種または数種の含量を有することを特徴とする、染毛剤。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は適当な発色剤との組合せで、酸化染料を主体とする染毛剤に関する。染毛はその際、適した酸化剤の存在でアルカリ性媒体中での発色剤物質の、いわゆるカップリング剤物質また

リジン、フランス国特許第1397551号および同第1398193号明細書からヒドロキシ-およびアルコキシピリジンアミンまたはフランス国特許第1401469号明細書からピリジルアミノベンゾールおよびビスピリジルアミンの使用が公知である。アミノピリジン化合物はしかし空気酸素に対し酸化をうけやすい。既に調剤の貯蔵の際ならびに使用の際生じる損失を補償するために、これらの化合物は染色工程でそれ自体必要とされるものよりも、より大量に配量される。その他に、これらのアミノ化合物は、それにより貯蔵の間安定化を達成するために、塩として使用する。それによりしかし他の欠点が生じる：塩形成により惹起されたイオンのより高い数に基づき、色調の輝きが減少する。その他にこの塩はより高い濃度で全ての界面活性剤と組合せることができるわけではないので、全てが染毛剤の所望のガレスス調剤形で製造できるわけではない。

発明が解決しようとする問題点

は修正剤(Nuancenren)との反応により行なう。一般にその際生じる、非常に良好な褪色特性を有する、強い色および色調の広い変化範囲により、この酸化染料は毛髪用化粧品において重要である。

従来の技術

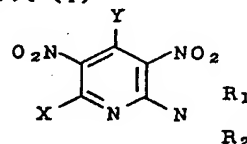
カップリング剤-または修正剤成分として、m-フェニレンジアミン誘導体、フェノール、ナフトールまたはレゾルシン誘導体が公知である。これらの生成物は全て毒物学的におよび皮膚科学的に懸念がないわけではないので、懸念のないピリジンアミノ化合物に移行することが試みられる。

そこでカップリング剤成分として、西ドイツ国特許第1142045号明細書から2,3-ないし2,6-ジアミノピリジン、東ドイツ国特許第57402号明細書から2,5-ジアミノピリジン、ヨーロッパ特許第0008079号明細書からビス-アミノピリジン、米国特許第1571570号明細書からジヒドロキシビ

従つて本発明の課題は、非常に良好な褪色特性を有する強い発色を、色調の広い変化範囲で生じ、そのカップリング剤-または修正剤成分が毒物学的におよび皮膚科学的に懸念がなく、空気酸素に対し十分に安定であり、そこで少量でも中性でまたは塩の形で使用できる、酸化染料を主体とする染毛剤を開発することであつた。問題点を解決するための手段

この課題の解決は、特許請求の範囲第1項による剤の製造により行なう。

一般式(I)



のジニトロピリジン誘導体が好適な発色剤成分および酸化剤との組合せで、前記の要求を満たす、理想的なカップリング剤-または修正剤成分を表わすことが見出された。

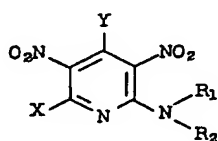
ニトロ基がピリジン誘導体の酸化安定性を高

特開昭61-218512(3)

めることは一般に公知である。この認識は、そこで使用される生成物が慣用の酸化剤と容易に反応しなければならないので、これまで酸化染料を主体とする染料でのニトロピリジン誘導体の使用を妨げた。従つて特定のニトロピリジン誘導体は西ドイツ国特許第1949750号明細書から直接使用できる (selbstaufziehende) 染料として公知であるが、酸化染料を主体とする染料中でのその使用は公知でない。驚異的にも本発明によるジニトロピリジン誘導体は、これが非イオン形でも使用できるほど十分に、空気酸素に対し安定であり、しかしこれは慣用の酸化剤と自公知の方法で着色の意味で反応するほど、反応性である。

さらに、本発明によるジニトロピリジン誘導体は毒物学的にも皮膚科学的にも懸念がないとみなされることが見出された。これは芳香族化学から、ニトロ生成物が一般に窒素化されていない芳香族よりも高い毒性を示すことが公知であるかぎり、驚異的である。

プリング剤 - および修正剤成分は、理論的に、ピリジン環で3 - および5 - 位にニトロ基1つずつおよび2 - 位に置換または非置換アミノ基少なくとも1つを有する、全てのピリジン誘導体であり、その際位置6は置換されていないか、アルコキシ -、ヒドロキシアルキル -、アミノアルキル - または置換または非置換アミノ基により置換されており、および位置4は置換されていないか、短鎖アルキル - または非置換または置換フェニル基により置換されている。市販の生成物はしかし水中で場合により塩としてまたは溶解助剤との混合物中溶性および安定であるべきであり、そこで従つて置換基に関し、特定の制限が先に与えられる。実際、従つて一般式 I :



(I)

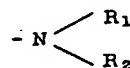
本発明による染料剤の他の利点は、カップリング剤成分として公知のアミノピリジンの使用の際達成されない、最も輝かしい色調ならびに低い使用量にもかかわらずより強い着色である。この最後の効果は一部はニトロ基の着色作用によりおよび一部は酸化安定性により可能にされる。それにより、これまで使用されたアミノピリジン誘導体の代わりに本発明によるジニトロピリジン誘導体の約半量を用いて同様に深い、しかしより輝きのある色調を達成することが可能である。

本発明により使用されるジニトロピリジン化合物のピリジン環およびアミノ基での置換基の変化により種々の色の変化が達成される。それにより、種々の修正剤成分の混合により酸化染料系を有する多くの色のパリエーションを設定することが、この剤を用いて可能である。本発明による染料剤はそれにより毛髪用化粧品領域で広く使用される。

本発明により酸化染料系中で使用すべきカッ

に相当するジニトロピリジン誘導体が有利になる。

置換基は次のものを表わす：Xは水素、1 ~ 4のC - 原子を有するアミノアルキル -、ヒドロキシアルキル - またはアルコキシ基またはアミノ基であつてよい。この種の置換基の例は次の基である：アミノメチル -、アミノエチル -、アミノプロピル -、アミノ - i - プロピル -、アミノブチル -、ヒドロキシメチル -、ヒドロキシエチル -、ヒドロキシプロピル -、ヒドロキシブチル -、メトキシ -、エトキシ - またはプロポキシ - である。アミノ基は一般式：



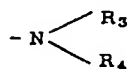
の2 - 位におけるアミノ基に相当する。2 - および6 - 位におけるこれらのアミノ基は、同じかまたは異なつてよい。Yは水素、メチル -、エチル -、プロピル -、i - プロピル -、フェニル -、ヒドロキシフェニル - またはアミ

ノフェニル基であつてよい。

置換基 - NR₁R₂ は非置換または置換アミノ基であつてよく、その際 R₁ および R₂ は同じかまたは異なつていてよく、水素、1~4のC-原子を有するアルキル基、非置換または任意の箇所でアミノ-、メチルアミノ-、ジメチルアミノ-、ヒドロキシ-、アルキルまたは1~2のC-原子を有するアルコキシ基1種または数種で置換されたフェニル基、7までのC-原子を有するシクロアルキル基または非置換または任意の箇所でメチル-、エチル-またはプロピル基置換された複素環式基を表わす。

このアミノ基の例は、メチル-、エチル-、プロピル-、1-プロピル、ブチル-、1-ブチル、2-ブチル-、ジメチル-、ジエチル-、メチル-エチル-、ジプロピル-、ジ-1-プロピル-、メチルプロピル-、シクロヘキシル-、フェニル-、アミノフェニル-、ジアミノフェニル-、メチルアミノフェニル-、ジメチルアミノフェニル-、ヒドロキシフェニル-

ニル基およびZは任意の箇所にある、1~3のC-原子を有する、ヒドロキシ-およびアルコキシ基または一般式：



のアミノ基を表わす。

R₃ および R₄ は同じかまたは異なり、水素、非置換または任意の箇所でヒドロキシ-またはアミノ置換されたアルキル-、アラキル-、7までのC-原子を有するシクロアルキル、非置換または任意の箇所で、1~2のC-原子を有するアミノ-、メチルアミノ-、ジメチルアミノ-、ヒドロキシ-、アルキル-またはアルコキシ基1種または数種で置換されたフェニル基または非置換または任意の箇所でメチル-、エチル-またはプロピル置換されたピロール-、ピリジン-、ピペリジン-、ピリミジン-、ピペラジン-またはモルホリン基である。この種のアミノ基の例はヒドロキシメチル-、ヒド

ロヒドロキシフェニル-、トルイル-、キシリル-、エチルフェニル-、メトキシフェニル-、エトキシフェニル-またはジメトキシフェニルアミノ基ならびにピロール-、メチルピロール-、エチルピロール-、プロピルピロール-、ピリジン-、メチルピリジン-、エチルピリジン-、ジメチルピリジン-、プロピルピリジン-、ピペリジン-、メチルピペリジン-、エチルピペリジン-、プロピルピペリジン-、ピリミジン-、メチルピリミジン-、エチルピリミジン-、プロピルピリミジン-、^{ピペラジン}メチルピペラジン-、エチルピペラジン-、プロピルピペラジン-、モルホリン-、メチルモルホリン-、エチルモルホリン-またはプロピルモルホリン基である。

置換基 R₁ および R₂ はしかし一般式



のアルケニル基も表わしてよく、その際 R は1~6のC-原子を有するアルキル鎖またはフェ

キシエチル-、ヒドロキシプロピル-、ヒドロイソプロピル-、ヒドロキシブチル-、ヒドロキシペンチル-、ヒドロキシヘキシル-、メトキシメチル-、エトキシメチル-、プロボキシメチル-、イソプロボキシメチル-、ヒドロキシメトキシメチル-、ヒドロキシエトキシメチル-、メトキシエチル-、エトキシエチル-、アミノメチル-、アミノエチル-、アミノプロピル-、アミノブチル-、アミノペンチル-、アミノヘキシル-、アミノシクロヘキシル-、メチルアミノメチル-、メチルアミノエチル-、メチルアミノプロピル-、ジメチルアミノメチル-、ジメチルアミノエチル-、ジメチルアミノプロピル-、エチルアミノメチル-、プロピルアミノメチル-、ジエチルアミノメチル-、エチルアミノエチル-、ジエチルアミノエチル-、エチルアミノプロピル-、ジエチルアミノプロピル-、ビス-アミノメチル-、ビス-アミノエチル-、ビスアミノプロピル-、ビス-アミノブチル-、ビス-アミノペンチル-、ビ

ス-アミノヘキシル-、ヒドロキシフェニル-、
 メトキシフェニル-、トルイル-、ジメトキシ
 フェニル-、アミノフェニル-、フェニル-、
 ジアミノフェニル-、ピロールメチル-、ピロ
 ールエチル-、メチルピロールメチル-、メチ
 ル-ピロールエチル-、ピリジンメチル-、ピ
 リジンエチル-、ピリジンプロピル-、メチル
 ピリジンメチル-、メチルピリジンエチル-、
 ジメチルピリジンメチル-、ジメチルピリジン
 エチル-、エチルピリジンメチル-、エチルピ
 リジンエチル-、ピペリジンメチル-、ピペリ
 ジンエチル-、メチルピペリジンメチル-、エ
 チルピペリジンエチル-、ピペラジンメチル-、
 ピペラジンエチル-、メチルピペラジンメチル
 -、メチルピペラジンエチル-、エチルピペラ
 ジンメチル-、エチルピペラジンエチル-、ピ
 リミジンメチル-、ピリミジンエチル-、ピリ
 ミジンプロピル-、メチルピリミジンメチル-、
 モルホリンメチル-、メチルモルホリンメチル
 -、エチルモルホリンメチル-、モルホリンエ

N-エチル-N-ヒドロキシエチル-p-フェ
 ニレンジアミン、

クロル-p-フェニレンジアミン、

N,N-ビス-ヒドロキシエチルアミノ-p-
 フェニレンジアミン、

メトキシ-p-フェニレンジアミン、

2,6-ジクロル-p-フェニレンジアミン、

2-クロル-6-ブロム-p-フェニレンジア
 ミン、

2-クロル-6-メチル-p-フェニレンジア
 ミン、

6-メトキシ-3-メチル-p-フェニレンジ
 アミン、

のような他のp-位に存在する官能性基1つを
 有する第一芳香族アミン、さらにOH-基、NH₂
 -基、NHR-基、NR₂-基、その際Rは1~4
 の炭素原子を有するアルキル-またはヒドロキ
 シアルキル基を要せず、のような官能性基1種
 または数種を有する前記種類の他の化合物、さ
 らに

チル-、メチルモルホリンエチル-、エチルモ
 ルホリンエチル-、プロピルピロールメチル-、
 プロピルピリジンメチル-、プロピルピペリン
 メチル-、プロピルピリミジンメチル-、プロ
 ピルピペラジンメチル-またはプロピルモルホ
 リンメチルアミンである。

本発明による修正剤成分はそのつど単独でま
 たは所望の色調の調節のために、互いのまたは
 他の自体公知の修正剤-またはカップリング剤
 成分との混合物で使用される。

本発明による染毛剤中で使用すべき発色剤成
 分の例として、

p-フェニレンジアミン、アルキルアミノ-p
 -フェニレンジアミン、

p-トルイレンジアミン、

p-アミノフェノール、

N-メチル-p-フェニレンジアミン、

N,N-ジメチル-p-フェニレンジアミン、

N,N-ジエチル-2-メチル-p-フェニレ
 ンジアミン、

1-メチルピロリドン-(2)-ヒドラジンのよ
 うな複素環式ヒドラゾン誘導体、

4-アミノ-1-フェニル-3-カルバモイル
 ピラゾロン-5のような4-アミノピラゾロン
 誘導体、

N-ブチル-N-スルホブチル-p-フェニレ
 ンジアミン、

2,4,5,6-テトラアミノピリミジン、

4,5-ジアミノ-2,6-ビスメチルアミノ
 ピリミジン、

2,5-ジアミノ-4-ジエチルアミノ-6-
 メチルアミノピリミジン、

2,4,5-トリアミノ-6-ジメチルアミノ
 ピリミジン、

2,4,5-トリアミノ-6-ピペリジノ-ピ
 リミジン、

2,4,5-トリアミノ-6-アニリノ-ピリ
 ミジン、

2,4,5-トリアミノ-6-モルホリノピリ
 ミジン、

特開昭61-218512(6)

2, 4, 5-トリアミノ-6-β-ヒドロキシ-エチルアミノピリミジン

のようなテトラアミノピリミジン、しかしまたたとえば2, 5-ジアミノピリミジンまたは2, 5-ジアミノ-4-メチルピリミジンのようなピリジン誘導体が挙げられる。

酸化カップリング、即ち発色は、根本的に他の酸化染毛料におけるように、また空気酸化により行なうことができる。しかし実際の適用のためには、反応速度が低すぎ、髪での発色がゆるやかすぎる。従つて有利に化学的酸化剤を使用する。このようなものとして、殊に過酸化水素または尿素へのその付加生成物、メラミンおよびホウ酸ナトリウムならびにペルオキシ二硫酸カリウムと過酸化水素付加化合物から成る混合物が重要である。

修正剤-および発色剤成分を含有する、本発明による染毛剤は、相当する化粧品用調剤での使用のために、クリーム、エマルジョン、ゲルまたは簡単な溶液にも加工される。成分を、場合

ーションが挙げられる。

使用の直前に、この染毛剤を前記の酸化剤1種の溶液と通常のように混合し、このようにして得られた混合物を髪に塗布する。適用温度はその際30~40℃の範囲で変化する。約30分間の作用時間後、染毛剤を染められている毛髪から、すすぐことにより除去する。次に毛髪を穏やかなシャンプーで後洗浄し、乾燥する。

実施例

次の基礎組成の染毛剤を用いて、着色試験を実施する：

30%脂肪酸アミノオキシド溶液	2重量%
ジチオン酸ナトリウム	0.5重量%
25%水酸化アンモニウム	10重量%
本発明による修正剤成分	0.5重量%
p-トルイレンジアミンスルフェート	1重量%
水	86重量%

染毛剤100mlを過酸化水素溶液(6%)

10mlと混合する。この混合物中へ天然の髪からの髪の束を浸漬し、染料溶液を35℃で30

により溶解助剤を用いて、溶解するために、このため溶液を100℃まで加熱することが時おり必要である。その際使用可能な生成物中修正剤成分の濃度は0.01~2重量%および発色剤成分の濃度は0.1~5重量%である。化粧品調剤の製造のために、成分をこの種の調剤のために常用の他の成分と混合する。このような付加的な成分として、たとえば水酸化アンモニウム、アルキルベンゾールスルホン酸塩、脂肪アルコールスルホン酸塩、脂肪アルコールエーテル硫酸塩、アミノオキシド、アルキルスルホン酸塩、脂肪酸アルカノールアミド、アルキルフェノールオキシエチレート、酸化エチレンの、脂肪アルコールへの付加生成物のような陰イオンまたは非イオンタイプの湿潤剤または乳化剤、亜硫酸ナトリウム、ジチオン酸ナトリウム、チオグリコール酸またはアスコルビン酸のような還元剤、メチルセルロース、高級脂肪アルコール、脂肪酸のような増粘剤、さらに香油およびパンテン酸およびコレステリンのようなヘアロー

分間作用させる。引続き髪の束を洗い、乾燥しおよびその着色に関して判定する。

使用された、本発明による修正剤成分

例1

2-アミノ-6-メトキシ-3, 5-ジニトロピリジン

着色効果：駐く緑色がかつた茶色の着色

例2

2-ジメチルアミノ-3, 5-ジニトロピリジン

着色効果：青黒色

例3

2, 6-ビス-(2-ヒドロキシエチルアミン)-3, 5-ジニトロピリジン

着色効果：ヘーゼルナッツ様の茶色の着色

例4

6-メトキシ-3, 5-ジニトロ-2-プロピルアミノピリジン

着色効果：ヘーゼルナッツ様の茶色の着色

例5

特開昭61-218512(7)

2,6-ビス(N,N-ジメチルアミノ)-
3,5-ジニトロピリジン
着色効果：中間ブロード

手続補正書(自発)

昭和61年4月15日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第48744号

2. 発明の名称

染料 毛 剤

代理人 弁理士 矢野敏雄



3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 リュートガースヴェルケ・アクチエンゲゼルシャフト

4. 代理人

住所 〒100 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

新東京ビルディング553号 電話(216)5031~5番

氏名 (6181) 弁理士 矢野敏雄



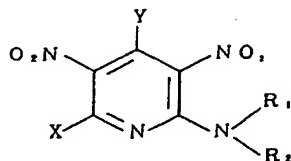
5. 補正により増加する発明数 0

6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄及び発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。
(2) 明細書第4ページ第1行の「修正剤 (Nuancenren)」を「修正剤 (Nuanceuren)」と補正する。
(3) 同第6ページ第12行の式を「



」

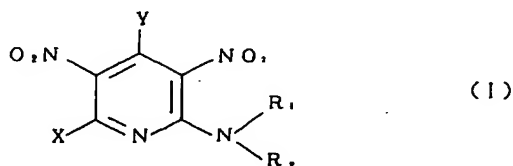
と補正する。

- (4) 同第11ページ第7行から第8行の「アルキルまたは1~2のC-原子を有する」を「1~2のC-原子を有するアルキルまたは」と補正する。
(5) 同第13ページ第8行から第9行の「アルキル、アラルキル、7までのC-原子を

有する」を「7までのC-原子を有するアルキル、アラルキル、」と補正する。

2 特許請求の範囲

1. 適した発色剤との組合せで、酸化染料を主体とする染毛剤において、一般式(I)：



[式中R₁およびR₂は同じかまたは異なり、水素、1～4のC-原子を有するアルキル基、非置換または任意の箇所で、アミノー、メチルアミノー、ジメチルアミノー、ヒドロキシー、1～2の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ基1種または数種で置換されたフェニル基、7までのC-原子を有するシクロアルキル基または非置換または任意の箇所でメチルー、エチルーまたはプロピル置換されたピロールー、ピリジンー、ピペリジンー、ピリミジンー、ピペラジンーまたは

は数種で置換されたフェニル基または非置換または任意の箇所でメチルー、エチルーまたはプロピル置換されたピロールー、ピリジンー、ピペリジンー、ピリミジンー、ピペラジンーまたはモルホリン基を表わす)を表わし、Xは水素、1～4のC-原子を有するヒドロキシーまたはアミノアルキルーまたはアルコキシ基または一般式IIIのアミノ基を表わし、Yは水素、1～3のC-原子を有するアルキル基または非置換またはヒドロキシーまたはアミン置換されたフェニル基を表わす]のジニトロピリジン誘導体1種または数種の含量を有することを特徴とする、染毛剤。

モルホリン基または一般式II：



(その際Rは1～6のC-原子のアルキル鎖またはフェニル基およびZは任意の箇所にあるヒドロキシーおよび/または1～3のC-原子を有する、アルコキシ基である)のアルケニル基を表わすか、式III：



(式中R₁およびR₂は同じかまたは異なり、水素、非置換または任意の箇所でヒドロキシーまたはアミン置換された、7までのC-原子を有するアルキルー、アラルキルー、シクロアルキル基、非置換または任意の箇所で、アミノー、メチルアミノー、ジメチルアミノー、ヒドロキシー、1～2のC-原子を有するアルキルまたはアルコキシ基1種また